

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DES REVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA97162/SG	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après
Demande internationale n° PCT/FR 98/ 02074	Date du dépôt international(jour/mois/année) 28/09/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 03/10/1997
Déposant L'OREAL et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend _____ 2 _____ feilles.

Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche(voir le cadre I).
2. Il y a absence d'unité de l'invention(voir le cadre II).
3. La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence
 - déposé avec la demande internationale
 - fourni par le déposant séparément de la demande internationale
 - sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.
 - transcrit par l'administration
4. En ce qui concerne le titre, le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
 Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES

5. En ce qui concerne l'abrégué,
 - le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
 - le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.
6. La figure des dessins à publier avec l'abrégué est la suivante:
 Figure n° _____ suggérée par le déposant.
 parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
 parce que cette figure caractérise mieux l'invention.
 - Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/02074

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO K. LTD) 19 juin 1996 voir revendications 1-10; exemples 2-5, 7-9 ---	1
A	EP 0 795 313 A (WELLA AG) 17 septembre 1997 voir revendications 1-15; exemple 3 ---	1
A	US 4 961 925 A (YOSHIO TSUJINO ET AL.) 9 octobre 1990 -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/17729 (43) Date de publication internationale: 15 avril 1999 (15.04.99)
--	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02074 (22) Date de dépôt international: 28 septembre 1998 (28.09.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/12351 3 octobre 1997 (03.10.97) FR (71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): DE LA METTRIE, Roland [FR/FR]; 6, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). COTTERET, Jean [FR/FR]; 13, rue du Pré Roussel, F-78480 Verneuil-sur-Seine (FR). DE LABBEY, Arnaud [FR/FR]; 9, rue Dordain, F-93600 Aulnay sous Bois (FR). MAUBRU, Mireille [FR/FR]; 7, avenue d'Eprémesnil, F-78400 Chatou (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal – DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).	(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
	Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

(54) Title: OXIDATION DYEING COMPOSITION FOR KERATIN FIBRES

(54) Titre: COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES

(57) Abstract

The invention concerns a ready-to-use oxidation dyeing composition for keratin fibres, and in particular human keratin fibres such as hair comprising, in a medium appropriate for dyeing, at least an oxidation base selected among paraphenylenediamine derivatives, double bases, orthoaminophenols and heterocyclic bases, at least a second oxidation base selected among para-aminophenols, at least a meta-aminophenol as coupling agent, and at least an oxidoreductase type enzyme with 2 electrons in the presence of at least a donor for said enzyme, and the dyeing method using said composition.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylénédiamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un métá-aminophénol à titre de couleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	-HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres 5 kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylenediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au 10 moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, ainsi que le procédé de teinture mettant en œuvre cette composition.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelées généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases 20 d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces 25 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration importante des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

20

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé de teindre les fibres kératiniques, notamment dans la demande de brevet EP-A-0 310 675, avec des compositions comprenant une base d'oxydation et éventuellement un coupleur, en association avec des enzymes telles que la pyranose-oxydase, la glucose-oxydase ou bien l'uricase, en présence d'un donneur pour lesdites enzymes. Ces procédés de teinture, bien qu'étant mis en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations ne donnant pas entière

satisfaction notamment du point de vue de leur intensité et de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir
5 de nouvelles teintures, capables de conduire à des colorations puissantes sans engendrer de dégradation significative des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les fibres, en associant au moins première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylénediamine différents de la paraphénylénediamine , les bases
10 doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur, et au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme.

15

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres
20 kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylénediamine différents de la paraphénylénediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques,
- au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
- au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur,
- au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
- 30 - et au moins un donneur pour ladite enzyme.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention conduit à des colorations puissantes présentant une faible sélectivité et d'excellentes propriétés de résistances à la fois vis à vis des agents atmosphériques tels que la lumière et les intempéries et vis à vis de la transpiration et des différents traitements que peuvent subir les cheveux (lavages, déformations permanentes).

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

10

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

15

Selon l'invention, l'oxydo-réductase à 2 électrons est de préférence choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.

20

A titre d'exemple, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase d'*Aspergillus flavus*.

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons.

25

La ou les oxydo-réductases à 2 électrons conformes à l'invention représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en poids environ de ce poids.

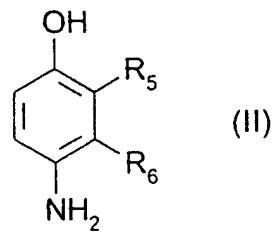
30

Selon l'invention, on entend par donneur, les différents substrats participant au fonctionnement de ladite ou desdites oxydo-réductases à 2 électrons.

La nature du donneur (ou substrat) pour ladite enzyme varie en fonction de la
5 nature de l'oxydo-réductase à 2 électrons qui est utilisée. Par exemple, à titre de donneur pour les pyranose oxydases, on peut citer le D-glucose, le L-sorbose et le D-xylose ; à titre de donneur pour les glucose oxydases, on peut citer le D-glucose, à titre de donneur pour les glycérol oxydases, on peut citer le glycérol et la dihydroxyacétone ; à titre de donneur pour les lactate oxydases, on
10 peut citer l'acide lactique et ses sels ; à titre de donneur pour les pyruvate oxydases, on peut citer l'acide pyruvique et ses sels ; et enfin à titre de donneur pour les uricases, on peut citer l'acide urique et ses sels.

Le ou les donneurs (ou substrats) utilisés conformément à l'invention
15 représentent de préférence de 0,01 à 20 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention et encore plus préférentiellement de 0,1 à 5 % en environ de ce poids.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de deuxième base d'oxydation
20 dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



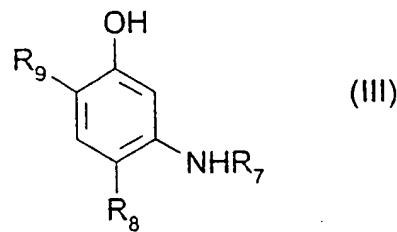
25 dans laquelle :

- R₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,

- R₆ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄),
- étant entendu qu'au moins un des radicaux R₅ ou R₆ représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 10 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 15 Le ou les para-aminophénols utilisables à titre de seconde base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.
- 20 Le ou les méta-aminophénols pouvant être utilisés à titre coupleur dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont de préférence choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



- 25 dans laquelle :
 - R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

- R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,
- R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄.

Parmi les méta-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β-hydroxyéthyoxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 10 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ-hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

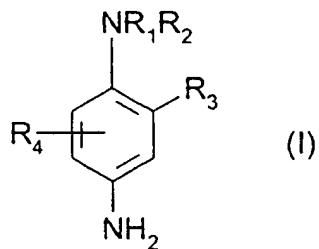
15

Le ou les méta-aminophénols utilisables à titre de coupleur représentent de préférence de 0,0001 à 8 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

20

Parmi les dérivés de paraphénylénediamine utilisables à titre première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

25



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 5 - R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄,
- 10 monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxylalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁ à R₄ est différent d'un atome
15 d'hydrogène.

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et
20 ammonium.

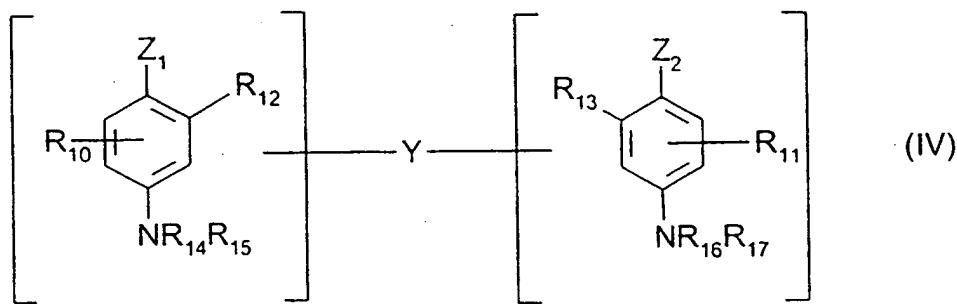
Parmi les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxy-éthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxy-éthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la

N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophénol) paraphénylènediamine, la 5 N-phénol paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés de paraphénylènediamine de formule (I) ci-dessus, on préfère 10 tout particulièrement la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 15 paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au 20 moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut 25 notamment citer les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH_2 pouvant être substitué par un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $C_1\text{-}C_6$;
- R_{10} et R_{11} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$, monohydroxyalkyle en $C_1\text{-}C_4$, polyhydroxyalkyle en $C_2\text{-}C_4$, aminoalkyle en $C_1\text{-}C_4$ ou un bras de liaison Y ;
- R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} , R_{16} et R_{17} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $C_1\text{-}C_4$;

étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

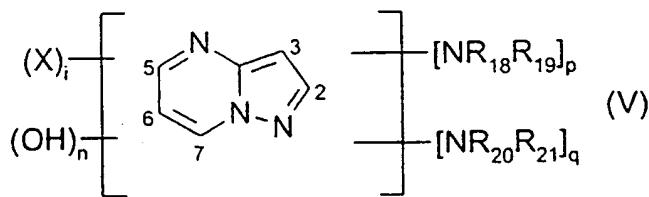
Parmi les groupements azotés de la formule (IV) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl($C_1\text{-}C_4$)amino, dialkyl($C_1\text{-}C_4$)amino, trialkyl($C_1\text{-}C_4$)amino, monohydroxyalkyl($C_1\text{-}C_4$)amino, imidazolinium et ammonium.

- Parmi les bases doubles de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la 5 N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Parmi ces bases doubles de formule (IV), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.
- 15 Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20
- Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de première base d'oxydation dans la composition tinctoriale conforme à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25
- Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 30 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, 5 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés 10 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 15 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, 20 le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 25 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un 30 équilibre tautomérique :



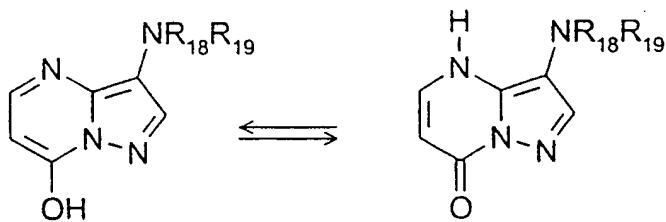
dans laquelle :

- R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyle), un radical (C_1-C_4) alkylamino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C_1-C_4)alkyl- ou di-[hydroxy(C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy(C_1-C_4)alkyl ou di-[hydroxy(C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

- la somme p + q est différente de 0 ;
- lorsque p + q est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes NR₁₈R₁₉ et NR₂₀R₂₁ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque p + q est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe NR₁₈R₁₉ (ou NR₂₀R₂₁) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;

Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;

- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre
tautomérique.

5

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 10 - EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
15 - T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (V) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites 20 dans les références suivantes :

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
25 - K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

Le ou les dérivés de paraphénylenediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques utilisables à 30 titre de première base d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi

conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut en outre 5 contenir un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des méta-aminophénols utilisés selon l'invention et/ou un ou plusieurs colorants directs notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Parmi les coupleurs pouvant être présents à titre additionnel dans la 10 composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention, on peut notamment citer les méta-phénylénediamines, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence 15 de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le 20 cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale 25 prête à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérin ; les glycols et éthers de glycols comme le 30 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools

aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

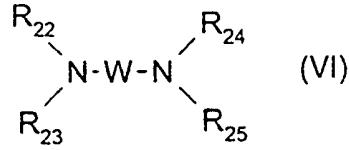
Le pH de la composition prête à l'emploi conforme à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de l'oxydo-réductase à 2 électrons soit suffisante. Il est généralement compris entre 5 et 11 environ, et de préférence entre 6,5 et 10 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

15

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

20

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines, le 2-méthyl 2-amino propanol ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₂₂, R₂₃, R₂₄ et R₂₅,

identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des enzymes différentes des oxydo-réductases à 2 électrons utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, les colorants d'oxydation et la ou les oxydo-réductases à 2 électrons sont présents au sein de la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématuée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

10

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

15

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylenediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture; au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

20

25

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant

30

de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

EXEMPLES 1 et 2 DE TEINTURE

- 5 On a préparé les compositions tinctoriales prêtées à l'emploi suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
Dichlorhydrate de 2-β-hydroxyéthyl paraphénylenediamine (base d'oxydation)	0,45	0,45
Para-aminophénol (base d'oxydation)	0,1	0,1
Méta-aminophénol (couleur)	0,1	-
2-méthyl 5-amino phénol (couleur)	-	0,13
Uricase d'Arthrobacter globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société Sigma	1,5	1,5
Acide urique	1,5	1,5
Support de teinture commun (*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

(*) : Support de teinture commun :

10

- Ethanol 20,0 g
- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination NATROSOL 250 HR ® par la société AQUALON 1,0 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium (0,5%), vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 ® par la société SEPPIC 8,0 g

15

- Monoéthanolamine q.s. pH = 9,5

Chacune des compositions tinctoriales prêtées à l'emploi décrites ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 5 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, puis séchés.

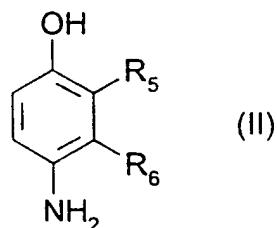
Les cheveux ont été teints dans les nuances figurant dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Blond foncé nacré
2	Blond foncé acajou

REVENDICATIONS

1. Composition prête à l'emploi, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :
 - au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylenediamine différents de la paraphénylenediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques,
 - au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols,
 - au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur,
 - au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons,
 - et au moins un donneur pour ladite enzyme.
- 15 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.
- 20 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'oxydo-réductases à 2 électrons est choisie parmi les uricases d'origine animale, microbiologique ou biotechnologique.
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les oxydo-réductases à 2 électrons représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 5 6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le donneur (ou substrat) pour ladite oxydo-réductase à 2 électrons est choisi parmi l'acide urique et ses sels.
- 10 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,01 à 20 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 15 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le ou les donneurs représentent de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 20 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

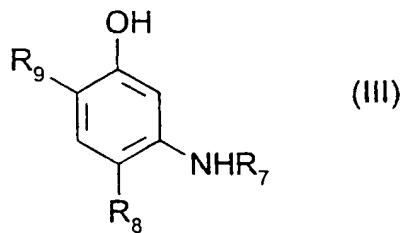


dans laquelle :

- R₅ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), aminoalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄,
- 25

- R₆ représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R₅ ou R₆ représente un atome d'hydrogène.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que les para-aminophénols de formule (II) sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 20 12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le ou les para-aminophénols représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-aminophénols sont choisis parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₇ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄,

- R₈ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou un atome d'halogène choisi parmi le chlore, le brome ou le fluor,

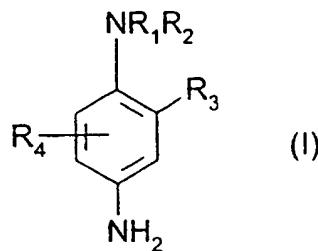
- R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, monohydroxyalcoxy en C₁-C₄ ou polyhydroxyalcoxy en C₂-C₄.

10 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les méta-aminophénol de formule (III) sont choisis parmi le méta-aminophénol, le 5-amino 2-méthoxy phénol, le 5-amino 2-(β-hydroxyéthyloxy) phénol, le 5-amino 2-méthyl phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-méthoxy 15 2-méthyl phénol, le 5-amino 4-chloro 2-méthyl phénol, le 5-amino 2,4-diméthoxy phénol, le 5-(γ-hydroxypropylamino) 2-méthyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols représentent de 0,0001 à 8 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

25 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que le ou les méta-aminophénols représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les dérivés de paraphénylènediamine sont choisis parmi les composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

15

étant entendu qu'au moins un des radicaux R₁ à R₄ est différent d'un atome d'hydrogène.

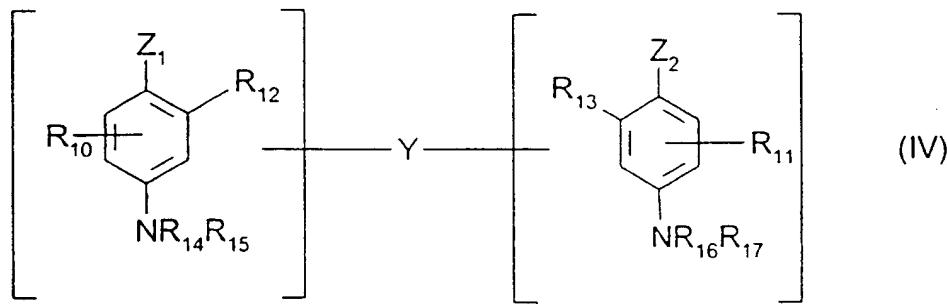
18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que les 20 dérivés de paraphénylenediamine de formule (I) sont choisis parmi la paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylenediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylenediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylenediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylenediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylenediamine, la N,N-diméthyl paraphénylenediamine, la N,N-diéthyl paraphénylenediamine, la N,N-dipropyl paraphénylenediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylenediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxy-éthyl)amino 25 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la

2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényle) paraphénylènediamine, la N-phényle paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases doubles sont choisies parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

15



dans laquelle :

- Z₁ et Z₂, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou -NH₂ pouvant être substitué par un radical alkyle en C₁-C₄ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;

- R₁₀ et R₁₁ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄ ou un bras de liaison Y ;
- R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;

étant entendu que les composés de formule (IV) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

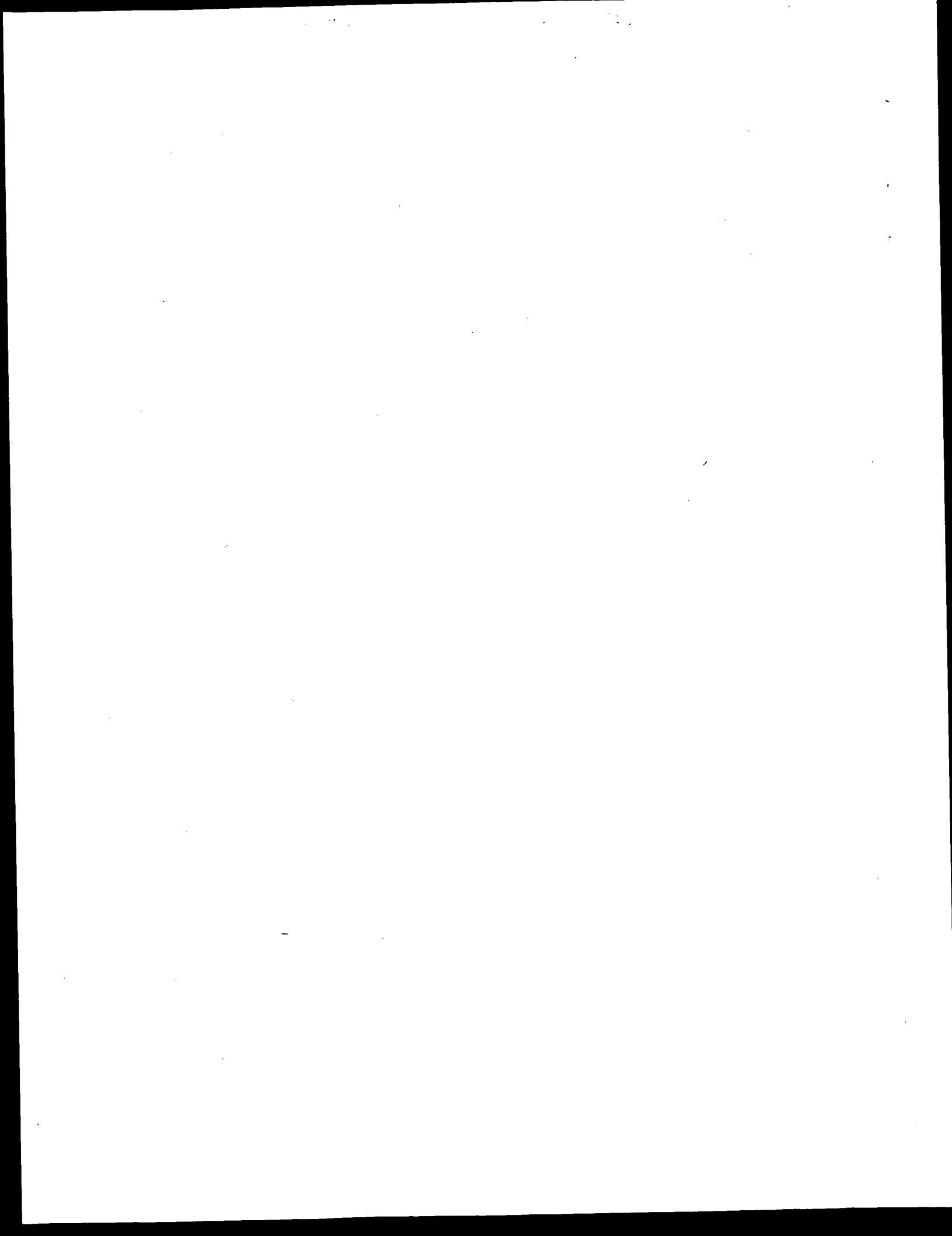
- 10 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les bases doubles de formule (IV) sont choisies parmi le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) téraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 20 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les orthoaminophénols sont choisis parmi le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 30 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylènediamine et/ou la

ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

- 5 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que le ou les dérivés de paraphénylénediamine et/ou la ou les bases doubles et/ou les ou les orthoaminophénols et/ou la ou les bases hétérocycliques représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 10 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 15 26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau au moins un solvant organique.
- 20 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris 5 et 11.
- 25 28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une peroxydase.
29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une première base d'oxydation choisie parmi les dérivés de paraphénylenediamine, les bases doubles, les orthoaminophénols et les bases hétérocycliques, au moins une seconde base d'oxydation choisie parmi les para-aminophénols, au moins un méta-aminophénol à titre de coupleur et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type oxydo-réductase à 2 électrons en présence d'au moins un donneur pour ladite enzyme, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

10
15 31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 30.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO K. LTD) 19 June 1996 see claims 1-10; examples 2-5,7-9 -----	1
A	EP 0 795 313 A (WELLA AG) 17 September 1997 see claims 1-15; example 3 -----	1
A	US 4 961 925 A (YOSHIO TSUJINO ET AL.) 9 October 1990 -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

' Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

10 December 1998

18/12/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02074

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 716846 A	19-06-1996	AU	3662495 A	27-06-1996	
		CA	2150596 A	17-06-1996	
		JP	8217652 A	27-08-1996	
EP 795313 A	17-09-1997	DE	19610392 A	18-09-1997	
		ES	2109895 T	01-02-1998	
		JP	10007538 A	13-01-1998	
		JP	9249540 A	22-09-1997	
US 4961925 A	09-10-1990	JP	7045385 B	17-05-1995	
		JP	63246313 A	13-10-1988	
		DE	3886867 D	17-02-1994	
		DE	3886867 T	28-04-1994	
		EP	0310675 A	12-04-1989	
		WO	8807360 A	06-10-1988	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 716 846 A (YAMAHATSU SANGYO K. LTD) 19 juin 1996 voir revendications 1-10; exemples 2-5,7-9 ----	1
A	EP 0 795 313 A (WELLA AG) 17 septembre 1997 voir revendications 1-15; exemple 3 ----	1
A	US 4 961 925 A (YOSHIO TSUJINO ET AL.) 9 octobre 1990 -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Glikman, J-F

KAPPUKI DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date internationale No

PCT/FR 98/02074

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 716846	A	19-06-1996	AU	3662495 A	27-06-1996
			CA	2150596 A	17-06-1996
			JP	8217652 A	27-08-1996
EP 795313	A	17-09-1997	DE	19610392 A	18-09-1997
			ES	2109895 T	01-02-1998
			JP	10007538 A	13-01-1998
			JP	9249540 A	22-09-1997
US 4961925	A	09-10-1990	JP	7045385 B	17-05-1995
			JP	63246313 A	13-10-1988
			DE	3886867 D	17-02-1994
			DE	3886867 T	28-04-1994
			EP	0310675 A	12-04-1989
			WO	8807360 A	06-10-1988

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/13, 7/135		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22078 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04699 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 1997 (29.08.97)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 196 47 493.0 16. November 1996 (16.11.96) DE 196 47 494.9 16. November 1996 (16.11.96) DE 197 16 780.2 22. April 1997 (22.04.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): KUNZ, Manuela [DE/CH]; 18, route du Confin, CH-1723 Marly (CH). LE CRUER, Dominique [CH/CH]; 13, Les Epinettes, CH-1723 Marly (CH).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).			
(54) Title: AGENTS FOR DYING AND DECOLORIZING FIBERS			
(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG UND ENTFÄRBUNG VON FASERN			
(57) Abstract			
Multicomponent kit to dye or decolorize fibers, specially hair, characterized in that it comprises agents for oxidative or non-oxidative dying of fibers, specially hair, as component (I), and agents for removal of coloring by reduction with a reductone and/or thiol and/or sulfite content as component (II).			
(57) Zusammenfassung			
Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und Entfärbung von Fasern, insbesondere von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente (I) Mittel zur oxidativen oder nicht-oxidativen Färbung von Fasern, insbesondere Haaren und als Komponente (II) Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung mit einem Gehalt an einem Redukton und/oder einem Thiol und/oder einem Sulfit enthält.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

B e s c h r e i b u n g

Mittel zur Färbung und Entfärbung von Fasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, der sowohl Mittel zur Erzeugung einer Färbung auf der Faser als auch Mittel zur reduzierenden Entfärbung der Färbung enthält.

Oxidationsfärbemittel eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von bis zu 100 % oder zum „Hellerfärben“ verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden.

Direktziehende Farbstoffe, insbesondere Nitrofarbstoffe, sind in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) weit verbreitet. Sie können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es - zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärbten. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel mehrere Haarwäschen.

Direktziehende Farbstoffe, insbesondere Nitrofarbstoffe, werden ebenfalls häufig in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Es ist bekannt, daß oxidativ im Haar erzeugte farbige Polymere im allgemeinen sehr haltbar gegen äußere Einflüsse wie Wasser, Shampoo oder Licht sind. Je nach Färbetechnik sind sie so fest verankert, daß sie im allgemeinen bis zum nächsten Haarschnitt im Haar verbleiben. Ist eine Entfernung der Färbung gewünscht, müssen relativ aggressive Chemikalien, wie Formaldehyd-sulfoxylate, Wasserstoffperoxid oder Wasserstoffperoxid-Additionsprodukte eingesetzt werden. Eine weitgehende Entfärbung ist so zwar möglich, ist aber gesundheitsschädlich oder mit Haarschädigungen verbunden.

Eine teilweise Entfärbung von nicht-oxidativen Tönungen ist in der Regel bereits durch mehrmaliges Haarewaschen möglich, eine gezielte und vollständige sofortige Entfernung der Haarfarbe ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich.

Soll eine besondere Haarfarbe nur für einen kurzen Zeitraum getragen werden, ist daher sowohl bei oxidativen als auch bei nicht-oxidativen Färbungen die Entfernung der Haarfarbe unter milden und schonenden Bedingungen ein bisher ungelöstes Problem.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch den Einsatz einer Kombination eines geeigneten Reduktions, beispielsweise Ascorbinsäure, und/oder eines Thiols und/oder eines Sulfits gelöst.

Der Einsatz von Ascorbinsäure in Haarpflegemitteln oder Haarfärbemitteln ist an sich bekannt. In der EP-PS 0 401 454 wird zum Beispiel vorgeschlagen, Reste von Wasserstoffperoxid, die nach einer oxidativen

Behandlung im menschlichen Haar zurückbleiben, mit einer wäßrigen Lösung von Ascorbinsäure zu entfernen. Hierfür geeignet sind Ascorbinsäure enthaltende Brausetabletten, die unmittelbar vor der Anwendung in Wasser aufgelöst werden, das dann zur Haarspülung eingesetzt wird.

Weiterhin wird Ascorbinsäure in der DE-OS 1 444 216 in einem flüssigen Haarfärbemittel eingesetzt, um das sonst instabile flüssige Mittel haltbar zu machen. Auch das Oxidationshaarfarbstoffmittel gemäß der DE-OS 3 642 097 enthält Ascorbinsäure als Stabilisator. Umso überraschender ist es, daß Ascorbinsäure vorteilhaft auch zur reduzierenden Entfernung von Oxidationsfarben aus Fasern, beispielsweise menschlichen Haaren, verwendet werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, insbesondere von Haaren, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er als Komponente (I) Mittel zur oxidativen oder nicht-oxidativen Färbung von Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, und als Komponente (II) Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung mit einem Gehalt an einem Reduktor und/oder einem Thiol und/oder einem Sulfit enthält.

Die in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Mittel zur Erzeugung einer oxidativen Färbung (Komponente (I)) bestehen in der Regel aus einer Mischung von zwei Komponenten, nämlich einer Farbträgermasse, welche die als Entwicklersubstanz und Kupplersubstanz bezeichneten Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls nicht-oxidative Farbstoffe enthält, und einem Oxidationsmittel, welches unmittelbar vor

der Anwendung zwecks Bildung des Oxidationsfarbstoffes zugesetzt wird, während die in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Mittel zur Erzeugung einer nicht-oxidativen Färbung (Komponente (I)) in der Regel in Form eines Einkomponentenpräparates vorliegen.

Der erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Kit enthält im Falle der oxidativen Färbung in der Farbträgermasse als Entwicklersubstanz mindestens eine zur Bildung von Oxidationsfarbstoffen geeignete Farbstoffvorstufe. Besonders geeignet hierfür sind 1,4-Diamino-benzol (p-Phenyldiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4 aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol sowie 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und/oder deren Salze.

Außerdem enthält die Farbträgermasse im Falle der oxidativen Färbung mindestens eine zur Bildung einer Oxidationsfarbe geeignete Kupplersubstanz. Hierfür können aromatische m-Diamine, m-Aminophenole, Polyphenole oder Naphthole eingesetzt werden. Besonders geeignet sind N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-

propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoësäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion und/oder deren Salze.

Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen sind in der Farbträgermasse jeweils in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten.

Weiterhin kann diese, Oxidationsfarbstoffe enthaltende, Farbträgermasse gegebenenfalls zusätzlich nicht-oxidative Farbstoffe (nachfolgend „direktziehende Farbstoffe“ genannt), wie zum Beispiel 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol

(HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoësäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoësäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11),
3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid
(HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol,
4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol
(HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol
(HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol,
1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12),
4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No.
13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14),
4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15),
1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-9,10-anthrachinon,
1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505,
Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC
Orange No. 5), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-
anthrachinon, 1-[(3-Aminopropyl)amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon
(HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl)amino]-9,10-anthrachinon (HC Red
No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse
Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-
hydroxyethyl)amino]-9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7,
Solvent Blue No. 69), 9-(Dimethylamino)-benzo[a]phenoxazin-7-iun-
chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-
(ethylamino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7),
3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-iun-chlorid (CI52015; Basic Blue
No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenylamino)naphthyl]carbenium-
chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-
hydroxyethyl)amino)phenyl)azo]-6-methoxy-3-methyl-benzothiazolium-
methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-
imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid

(CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoësäure-chlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42510; Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (Basic Brown No. 17), 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-iun-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11), 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), 1-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methyl-4-[(4-nitrophenyl)azo]-benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 4-[(4-Aminophenyl)azo]-1-[di(2-hydroxyethyl)amino]-3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3-[(pyridin-3-yl)azo]-pyridin, 6-Hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]-2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1),

2-(Indan-1,3-dion-2-yl)chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1-(4-sulfophenyl)-4-[(4-sulfophenyl)azo]pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9-(2-Carboxyphenyl)-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 5-[(2,4-Dinitrophenyl)amino]-2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4-[(2,4-Dihydroxyphenyl)azo]-benzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4-[(2-Hydroxynaphth-1-yl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4-[(2,4-Dihydroxy-3-[(2,4-dimethylphenyl)azo]-phenyl)azo]-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 6-Hydroxy-5-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4-[(4-sulfonaphth-1-yl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoësäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz

(CI45380; Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9'[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9'(9H)-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-sulfophenyl)methyl)amino)-phenyl]-carbenium-dinatriumsalz, betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)-carbenium-inneres salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74), 9-(2-Carboxyphenyl)-3-[(2-methylphenyl)amino]-6-[(2-methyl-4-sulfophenyl)amino]xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4-[(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6-[(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4-[(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3-[(2,4-Dimethyl-5-sulfophenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-

sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetylamino)-5-hydroxy-6-[(7-sulfo-4-[(4-sulfophenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1) und 3-Hydroxy-4-(3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195), insbesondere 2,6-Diamino-3-(pyridin-3-yl)azo-pyridin, 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), oder Nitrofarbstoffe, beispielsweise 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[(methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino)-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2),

4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoësäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis-[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), enthalten. Besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind hierbei 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13),

8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)-amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 1-(2-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol, 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid, 4-Amino-3-nitro-phenol, 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid und/oder 2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol sowie 2,6-Diamino-3-(pyridin-3-yl)azopyridin.

Die direktziehenden Farbstoffe können in dieser Farbträgermasse in einer Menge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt werden.

In dem Mehrkomponenten-Kit befindet sich getrennt von der Farbträgermasse auch das Oxidationsmittel. Die Menge des in dem Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Wasserstoffperoxids oder der Wasserstoffperoxid-Additionsprodukte oder der oxidierend wirkenden Enzyme ist so bemessen, daß sie ausreicht, um die Mischung der Farbstoffvorstufen quantitativ in den Oxidationsfarbstoff umzusetzen. Dabei kann das Oxidationsmittel entweder in gebrauchsfertiger Form oder als Trockensubstanz vorliegen, die nach Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels angewendet werden kann.

Als Oxidationsmittel, das ebenfalls in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthalten ist, werden in der Regel Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumbromat verwendet, wobei Wasserstoffperoxid

besonders bevorzugt ist. Im allgemeinen werden Wasserstoffperoxid oder die Wasserstoffperoxid-Additionsprodukte zur Oxidation der Farbstoffvorstufen in einer Konzentration von 1 bis 12 Gewichtsprozent eingesetzt.

Haarschonender ist jedoch die enzymatische Oxidation der Farbstoffvorstufen mit Hilfe von Luft oder Sauerstoff. Sie zeichnet sich durch besonders milde Bedingungen aus. Der pH-Wert liegt im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich und die verwendeten Enzymproteine greifen die Haarstruktur nicht an. Im Gegensatz zur Anwendung von Peroxiden ist jedoch bei der Anwendung von oxidierend wirkenden Enzymen ein "Hellerfärben" der Haare nicht möglich.

Für die oxidative Erzeugung von Oxidationsfarben mit Hilfe von Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Enzymen stehen einstufige oder mehrstufige enzymatische Oxidationssysteme zur Verfügung. Bei den einstufigen Enzymsystemen können aromatische Phenole und Amine in einer Färbemischung unter Sauerstoffzufuhr ohne Peroxidzusatz direkt zum polymeren Farbstoff oxidiert werden. Hierfür sind Phenoloxidasen, vorzugsweise Laccasen, geeignet. Im Gegensatz hierzu werden bei den mehrstufigen enzymatischen Oxidationssystemen mehrere Enzyme für die Farbstoffproduktion benötigt.

Für ein mehrstufiges, enzymatisches Oxidationssystem zur Herstellung des Oxidationsfarbstoffes aus den Farbvorstufen kann eine Kombination eines Sauerstoff-Oxidoreductase/Substrat-Systems und einer Peroxidase angewendet werden. Beispiele für ein Sauerstoff-Oxidoreductase/Substrat-System sind folgende:

Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4)/D-Glucose
Alkohol-Oxidase (EC 1.1.3.13)/Ethanol
Pyruvat-Oxidase (EC 1.2.3.3)/Pyruvat
Oxalat-Oxidase (EC 1.2.3.4)/Oxalat
Cholesterin-Oxidase (EC 1.1.3.6)/Cholesterin
Uricase (EC 1.7.3.3)/Harnsäure
Lactat-Oxidase/Milchsäure
Xanthin-Oxidase (EC 1.1.3.22)/Xanthin.

Die für die Enzyme in Klammern angegebenen Klassifizierungen erfolgen gemäß der "Classification of the International Union of Biochemistry on Nomenclature and Classification of Enzymes (1984)".

Die Zubereitungsform für die Farbträgermasse sowie für das gebrauchsfertige Oxidationsfärbemittel kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Die in dem erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kit enthaltenen Mittel zur Erzeugung einer nicht-oxidativen Färbung (Komponente (I)) enthalten als Farbstoffe die vorgenannten direktziehenden Farbstoffe, wobei diese Farbstoffe in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, eingesetzt werden.

Das nicht-oxidative Färbemittel kann beispielsweise in Form einer Lösung, insbesondere einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung vorliegen. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel, ein Aerosolschaum oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in oxidativen beziehungsweise nicht-oxidativen Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf die

Farbträgermasse) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbträgermasse).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen oxidativen beziehungsweise nicht-oxidativen Färbemittels beträgt in der Regel 3 bis 11, vorzugsweise 5 bis 9.

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Oxidationsfärbemittels stellt sich bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten Farbträgermasse mit dem meist sauer eingestellten Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die Alkalimengen in der Farbträgermasse und die Säuremengen im Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis beeinflußt wird.

Zur Einstellung des für die Färbung geeigneten pH-Wertes können alkalisierende Mittel wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide oder Ammoniumhydroxid und Alkalicarbonate oder Ammoniumcarbonate, vorzugsweise Ammoniumhydroxid, oder Säuren wie Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Borsäure, verwendet werden.

Insbesondere bei der enzymatisch katalysierten Oxidation empfiehlt sich zur Kontrolle des pH-Wertes die Verwendung eines Puffersystems. Dabei können Zitratpuffer, Phosphatpuffer oder Boratpuffer eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung eines Boratpuffers (Borsäure/NaOH) oder eines Phosphatpuffers ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$).

Im Falle der oxidativen Färbung wird unmittelbar vor der Anwendung eines der vorstehend genannten Oxidationsmittel mit der die

Farbstoffvorstufen und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe sowie die übrigen Hilfsmittel enthaltenden Farbträgermasse vermischt und auf das Haar aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe lässt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Die Farbträgermasse und das Oxidationsmittel werden hierbei im Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 miteinander vermischt, wobei ein Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:2 besonders bevorzugt ist.

Im Falle der nicht-oxidativen Färbung wird das Färbemittel auf das Haar aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe lässt man diese Mischung sodann 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kits ist das Mittel zur Entfärbung der mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern der Komponente (II), welches eine Kombination von Reduktionsmitteln und/oder Thiolen und/oder Sulfiten enthält.

Als Reduktone können zum Beispiel Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure beziehungsweise deren Salze oder Ester, beispielsweise 6-O-Palmitoyl-ascorbat, Hydroxypropandial (Trioseredukton), 2,3-Dihydroxy-2-

cyclopenten-1-on (Reduktinsäure) oder Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsprozent, insbesondere von 2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Verwendung von Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure und insbesondere von Ascorbinsäure bevorzugt ist. Bei Verwendung von Ascorbinsäuresalzen oder Isoascorbinsäuresalzen kann die freie Säure auch *in situ* aus den Salzen, beispielsweise den Alkalimetallascorbaten oder Erdalkalimetallascorbaten beziehungsweise den Alkalimetallisoascorbaten oder Erdalkalimetallisoascorbaten, durch Zusatz einer Säure erzeugt werden. Dies ist wegen der besseren Löslichkeit der Salze in Wasser insbesondere bei höheren Konzentrationen von Vorteil. Als Ascorbinsäuresalze oder Isoascorbinsäuresalze kommen hierbei insbesondere das Calciumsalz, das Magnesiumsalz und das Natriumsalz der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure in Betracht.

Als Thiole können Cystein oder dessen Salze, N-Acetylcystein, Cysteamin oder dessen Salze, Mercaptoacetaldehyd, Penicillamin, Glutathion, Homocystein oder dessen Salze und/oder Calciumthioglykolat, eingesetzt werden, wobei Cystein und dessen Salze besonders bevorzugt werden.

Weiterhin kann das Entfärbemittel Sulfite, beispielsweise Alkalisulfite oder Erdalkalisulfite, insbesondere Natriumsulfit, enthalten um eine Rückoxidation der eventuell im Haar verbleibenden Farbstoffvorstufen zu verhindern.

Die Einsatzmenge an Thiol beträgt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsprozent, während das Sulfit in einer Menge

von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gewichtsprozent eingesetzt wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Entfärbemittel eine Kombination aus mindestens einem Redukton, vorzugsweise Ascorbinsäure, mindestens einem Thiol, vorzugsweise Cystein und/oder Cystein-Hydrochlorid, und mindestens einem Sulfit, vorzugsweise Natriumsulfit.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, zur Entfärbung ein Mittel zu verwenden, welches ein Thiol und/oder ein Sulfit beziehungsweise ein Redukton in Kombination mit einem Thiol oder einem Sulfit enthält.

Das Mittel zur reduzierenden Entfärbung der mit einer Kombination von Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern (im folgenden „Entfärbemittel“ genannt) kann als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung, insbesondere als Wasser/n-Propanol-Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Entfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponenten-präparates konfektioniert sein kann. Das Entfärbemittel kann neben der Pulverform zum Schutz vor Staubbildung auch als Tablette - auch Brausetablette - oder Granulat konfektioniert sein. Hieraus wird dann vor der Anwendung mit kaltem oder warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Hilfsmittel, das Entfärbemittel hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Hilfsmittel (sofern sie in fester Form vorliegen) bereits in dem Entfärbepulver oder Entfärbegranulat beziehungsweise der Brausetablette enthalten sind. Durch Benetzung des

Pulvers durch Öle oder Wachse kann zusätzlich die Staubbildung vermindert werden.

Das Entfärbemittel kann zusätzliche Hilfsmittel, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain, enthalten.

Der pH-Wert des Entfärbemittels beträgt etwa 1,8 bis 6, insbesondere 2,5 bis 4. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von weiteren Säuren, beispielsweise α -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxiden, Alkalcarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Die Einwirkungszeit des Entfärbemittels beträgt je nach zu entfärbender Färbung und Temperatur (etwa 20 bis 50 Grad Celsius) 5 bis 60 Minuten, insbesondere 15 bis 30 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr der Entfärbeprozeß beschleunigt werden kann. Nach Beendigung der Einwirkungszeit des Entfärbemittels wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und einer Spülung, vorzugsweise einer sauren Spülung, behandelt und sodann getrocknet.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Entfärbemittels der Komponente (II) ist natürlich nicht auf die Entfärbung der mit der Komponente (I) des erfindungsgemäßen Mehrkomponenten-Kits erzeugten Haarfärbungen beschränkt. Vielmehr kann die Entfärbezubereitung der Komponente (II) ganz allgemein zur Entfärbung von Haarfärbungen eingesetzt werden, auch wenn diese nicht mit Hilfe des erfindungsgemäßen Färbemittels der Komponente (I), sondern auf einem ganz anderen und unabhängigen Weg erzeugt wurden. Darüber hinaus eignet sich die erfindungsgemäße Entfärbezubereitung der Komponente (II) auch zur Entfärbung von anderen natürlichen oder synthetischen Fasern wie zum Beispiel Baumwolle, Wolle, Seide, Viskose, Nylon, Celluloseacetat, sofern diese mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbt worden sind, und ist nicht auf die Entfärbung von Keratinfasern, beispielsweise menschlichen Haaren, beschränkt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher auch die Verwendung einer Kombination von Reduktionen, wie zum Beispiel Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure beziehungsweise deren Salzen oder Estern, beispielsweise 6-O-Palmitoyl-ascorbinsäure, Hydroxypropandial

(Trioseredukton), 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on (Reduktinsäure) oder Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere Ascorbinsäure, und/oder Thiolen, insbesondere Cystein oder dessen Salzen, und/oder Sulfiten, insbesondere Natriumsulfit, zur reduktiven Entfärbung von mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern, insbesondere Haaren, sowie das vorstehend beschriebene Entfärzbemittel. Besonders bevorzugt ist hierbei die Verwendung einer Kombination von mindestens einem Redukton, insbesondere Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure oder deren Salzen, und mindestens einem Thiol, insbesondere Cystein und/oder Cystein-Hydrochlorid, und mindestens einem Sulfit, insbesondere Natriumsulfit.

Das erfindungsgemäße Entfärzbemittel ermöglicht eine schnelle, schonende und gleichmäßige Entfärbung von mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern ohne Restverfärbungen des Haares.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele**Beispiele 1.1 bis 1.5:****a. Oxidationshaarfarbstoffe**

Entwicklersubstanz(en) (gegebenenfalls mit NH₃ (25%ige wäßrige Lösung) oder NaOH (10%ige wäßrige Lösung) versetzen)

Mengenangaben
in Tabelle 1

Kupplersubstanz(en) (gegebenenfalls mit NH₃ (25 %ige wäßrige Lösung) oder NaOH (10 %ige wäßrige Lösung) versetzen)

Mengenangaben
in Tabelle 1

Nitrofarbstoffe

Mengenangaben
in Tabelle 1

Dinatrium-ethylendiaminetetraacetat	0,30 g
Natriumsulfit	0,40 g
Natriumlaurylethersulfat (28 %ige wäßrige Lösung)	10,00 g
Isopropanol	10,00 g
Ammoniak (25 %ige wäßrige Lösung)	9,10 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

5g der vorstehenden Farbträgermasse werden mit 5g einer 6 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfarbstoffe wird auf die Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei

40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

b1. Entfärbegel:

Ascorbinsäure	5,00 g
Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD)	2,00 g
Cystein	2,00 g
Natriumsulfit	0,05 g
Wasser	ad 100,00 g

b2. Entfärbegel:

Isoascorbinsäure	5,00 g
Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD)	2,00 g
Cystein	2,00 g
Natriumsulfit	0,05 g
Wasser	ad 100,00 g

b3. Entfärbegel:

Natriumascorbat	5,60 g
Methylhydroxyethylcellulose (Tylose MHB 10.000P der Firma Hoechst/BRD)	1,50 g
Cystein-Hydrochlorid	2,50 g
Natriumsulfit	0,05 g
Zitronensäure	5,00 g
Wasser	ad 100,00 g

b4. Entfärbegel:

Ascorbinsäure	10,00 g
Hydroxyethylcellulose	2,00 g
Glutathion	1,00 g
Wasser	ad 100,00 g

b5. Entfärbebalsam:

Cetylstearylalkohol	4,50 g
Cetylactat	0,50 g
Dimethicone	0,50 g
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,65 g
Ascorbinsäure	6,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

b6. Entfärbegel:

Ascorbinsäure	6,00 g
Hydroxyethylcellulose	2,00 g
Wasser	ad 100,00 g

Der pH-Wert des Entfärbegels wird erforderlichenfalls mit einer geeigneten Säure oder Base auf 2,5 bis 3 eingestellt.

Auf das gefärbte Haar trägt man das oben beschriebene Entfärbegel auf und lässt es jeweils 30 Minuten bei 37 Grad Celsius (Entfärbemittel b1 bis b3) beziehungsweise 60 Minuten bei 40 Grad Celsius (Entfärbemittel b4 und b5) beziehungsweise 20 bis 60 Minuten bei 25 bis 30 Grad Celsius (Entfärbemittel b6) unter einer Plastikabdeckung einwirken, danach wird

gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen, mit einer sauren Pflegespülung ($\text{pH} = 2 - 3$) behandelt, mit Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das Ergebnis dieser Entfärbbehandlung ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Färbe- und Entfärbe-Resultate

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbe-%
			L	a	b	
1.1	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzol sulfat: 0,62 g 1,4-Diamino-2-methyl-benzol sulfat: 0,55 g 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,61 g	tiefviolett	unbehandelte Haare: 37,29; +8,13; +15,88	Nach dem Färben: 25,24; +12,32; +3,35	nach 1x Entfärben mit b2: 35,95; +9,42; +14,42	87

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben			Farbmeßwerte		
			L	a	b	L	a	b
1.2	4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol hydrochlorid: 1,05 g 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,61 g	orange	unbehandelte Haare: 37,29; +8,13; +15,88	Nach dem Färben: 30,22; +14,32; +14,00	nach 1x Entfärben mit b1 : 37,57; +9,35; +16,71	30	84	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbmeßwerte			Entfärbе-%
			L	a	b	
1.3	1,4-Diamino-2-methyl-benzol sulfat: 0,44 g 4-Amino-3-methyl phenol: 0,37 g 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)- benzol dihydrochlorid: 0,48 g 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,37 g	violett	unbehandelte Haare: 37,29; +8,13; +15,88 Nach dem Färben: 26,31; +4,95; +3,55 nach 1x Entfärben mit b3: 39,77; +9,37; +17,90			79

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination + Nitrofarbstoffe	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.4	4-Amino-3-methyl phenol: 0,61 g 1-Naphthol: 0,36 g 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,31 g 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]1-[2(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12): 0,5 g	violett	unbehandelte Haare: 37,29; +8,13; +15,88			
			Nach dem Färben: 30,42; +10,41; +7,99			
			nach 1x Entfärben mit b1: 37,72; +9,30; +14,26			81

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbbeßwerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.5	1,4-Diamino-2-methyl-benzol sulfat: 0,22 g 4-Amino-3-methyl phenol: 0,50 g 5-Amino-2-methyl-phenol: 0,61 g	rot	unbehandelte Haare: 83,29; -0,48; +10,40			
			Nach dem Färben: 47,18; +31,48; +17,32			
			nach 1x Entfärben mit b3 :			90
			80,94; +0,33; +15,74			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination + Nitrofarbstoffe	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.6	1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 0,83 g 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)-amino]- anisol-sulfat: 0,42 g 4-Amino-3-methylbenzol: 0,46 g	dunkelbraun	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78	Nach dem Färben: 21,22; +4,66; +3,90	nach 1x Entfärben mit b3 : 33,87; +7,53; +13,97	96

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e)	Farbton nach Färben			Farbmesswerte			Entfärbungs-%
		L	a	b	L	a	b	
1.7	1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 0,83 g 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)- aminoanisol-sulfat: 0,42 g 4-Amino-3-methylphenol: 0,46 g 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol: 0,225 g	dunkelbraun	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78	Nach dem Färben: 21,22; +4,66; +3,90	nach 1x Entfärben mit b5: 33,87; +7,53; +13,97	96		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e)	Färben	Farbton nach Färben			Farbbeßwerte L a b	Entfärbе-%
			L	a	b		
1.8	4-Amino-3-methylphenol: 1,92 g 1-Naphthol: 0,32 g 2-Amino-4[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol sulfat: 0,61 g 5-Amino-2-methylphenol: 1,38 g	blauviolett	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78				
			Nach dem Färben: 22,82; +8,86; +3,87				
	HC Blue 12: 1,00 g		nach 1x Entfärbеn mit b4: 35,38; +8,95; +12,92			86	

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e)	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.9	4-Amino-3-methylphenol: 1,43 g 1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 0,28 g 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)- aminoanisol-sulfat: 0,42 g 1-Naphthol: 0,21 g 5-Amino-2-methylphenol: 0,92 g 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol: 0,075 g HC Blue 12: 0,66 g	beaujolais	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78			
			Nach dem Färben: 22,10; +6,80; +3,54			
			nach 1x Entfärben mit b5 : 32,29; +8,14; +11,43			83

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e)	Färben	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
				L	a	b	
1.10	1,4-Diamino-2-methyl- benzolsulfat: 2,2g 5-Amino-2-methylphenol: 1,23g	tiefviolett	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78 Nach dem Färben: 20,04; +7,55; +0,08 nach 1x Entfärben(60 min, 40 °C) mit b6 : 31,85; +9,28; +14,54	83			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.11	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol: 1,2 g 5-Amino-2-methylphenol: 0,62 g	intensiv orange-rot	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78 Nach dem Färben: 27,66; +23,98; +15,06 nach 1x Entfärben(60 min, 40 °C) mit b6: 33,83; +10,92; +15,08	78		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e)	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.12	1,4-Diamino2-(2-hydroxyethyl)- benzol-sulfat: 1,25 g 4-(2-Hydroxyethoxy)-1,3-phenylen- diamin-dihydrochlorid: 1,20 g	blau-schwarz	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78 Nach dem Färben: 19,76; +0,70; -2,15 nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C) mit b6 : 32,21; +10,31; +12, 98	83		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination Nitrofarbstoff(e)	Farbton nach Färben	Farbmeßwerte			Entfärbе-%
			L	a	b	
1.13	4-Amino-3-methylphenol: 1,92 g 1-Naphthol: 0,32 g 5-Amino-2-methylphenol: 1,38 g 2-Amino-4[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol sulfat: 0,61 g	rotbraun	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78 Nach dem Färben: 28,18; +15,19; +11,12 nach 1x Entfärben(60 min, 40 °C): 75 mit b6: 34,65; +9,63; +14,76			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbbeßwerte			Entfärbе-%
			L	a	b	
1.14	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat: 0,55 g 2-Methyl-1-naphthol-acetat: 0,5 g 5-Amino-2-methylphenol: 0,31 g	tiefviolett	unbehandelte Haare: 34,41; + 7,27; +13,78 Nach dem Färben: 20,74; +7,91; -0,53 nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C): 90 mit b6: 35,20; +9,05; +14,40			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.15	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzal-sulfat: 1,2 g 5-((2,2,2-Trifluorethyl)-amino)-2-methyl-phenol: 1,0 g	violett	unbehandete Haare: 84,20; -1,36; +8,81 Nach dem Färben: 25,22; +18,36; -4,83 nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C): 69 mit b6: 70,83; +9,59; +19,81			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach Färben	Farbmesswerte			Entfärbungs-%
			L	a	b	
1.16	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat: 0,55g 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol: 0,6 g 5-Amino-2-methylphenol: 0,62 g	intensiv rot	unbehandelte Haare: 34,41; +7,27; +13,78 Nach dem Färben: 21,13; +14,99; +5,29 nach 1x Entfärben (60 min, 40 °C): 74 mit b6 : 35,65; +10,35; +16,84			

Beispiele 2.1 bis 2.30:

Die Färbung erfolgt auf gebleichten Haaren in der in Beispiel 1 angegeben Weise (Konzentration der Farbstoffvorstufen: 0,05 molar).

Die Entfärbung erfolgt mit den Entfärbegelen **b1**, **b2** oder **b3**.

Auf das gefärbte Haar trägt man die oben beschriebenen Entfärbemittel auf und lässt jeweils 30 Minuten bei 37 Grad Celsius unter einer Plastikabdeckung einwirken, danach wird gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen, mit einer sauren Pflegespülung (pH = 2 - 3) behandelt, mit Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die Ergebnisse der Färbe- und Entfärbebehandlungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Färbe- und Entfärbe-Resultate

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbe- gel	Entfärbe- dauer	Farbton nach der Entfärbung
				(Minuten)	
2.1	4-Amino-3-methylphenol; 2-Amino-4-[(2-hydroxyethylamino)- anisol-sulfat	hell- violett	b3	30	schwach gelblich
2.2	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]- anisol-sulfat	dunkel- blau	b3	30	schwach beige
2.3	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 1,3-Dihydroxybenzo	braun	b1	30	beige

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.4	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 3-Amino-phenol	intensiv grau- violett	b3	30	schwach rötlichbraun
2.5	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1-Naphthol	dunkel- blau	b2	30	grau
2.6	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)- pyridin	dunkel- blau	b1	30	bräunlich

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungs- gel	Entfärb- dauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.7	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 5-[{(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3- benzodioxol-hydrochlorid	grün- schwarz	b3	30	grünlich
2.8	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	braun	b3	30	hell braun
2.9	4-Amino-3-methyl-phenol; 5-Amino-2-methyl-phenol	lachs- farben	b3	20	farblos

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbе- gel	Entfärbе- dauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.10	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1-Naphthol	intensiv fuchsia	b1	30	rosa
2.11	1,4-Diamino-2-methyl-benzol-sulfat; 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)propan	tiefblau	b3	30	schwach orange-beige
2.12	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzol-sulfat; 5-Amino-2-methyl-phenol	intensiv violett	b2	20	schwach gelblich

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbe- gel	Entfärb- dauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.13	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1,3-Dihydroxy-benzol	fuchsia	b3	30	schwach rosé
2.14	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-Amino-phenol	rot	b3	20	farblos
2.15	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino- pyridin	blau- schwarz	b3	30	beige-grau

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farnton nach der Färbung	Entfärbegel	Entfärbedauer (Minuten)	Farnton nach der Entfärbung
2.16	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol-sulfat	bordeaux-rot	b2	30	schwach bordaux-rot
2.17	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol	rot	b3	30	schwach rosé

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.18	4-Aminophenol; 5-Amino-2-methyl-phenol	lachs- farben	b3	20	farblos
2.19	1,4-Diaminobenzol; 5-Amino-2-methyl-phenol	violett	b3	30	schwach beige
2.20	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat; 5-Amino-2-methyl-phenol	blau	b3	20	farblos

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.21	2,5-Diamino-4-methyl-phenol- dihydrochlorid; 5-Amino-2-methyl-phenol	tiefblau	b3	30	schwach grau
2.22	4-Amino-3-methylphenol; 2,4-Diamino-6-methylphenol	beige	b3	30	schwach gelblich
2.23	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Amino-2-methylphenol	braun	b3	30	hellbraun

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärb- gel	Entfärb- dauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.24	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-(2-Hydroxyethyl)amino-phenol	intensiv rot	b3	30	schwach rosé
2.25	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 5-(2-Hydroxyethyl)- amino-2-methylphenol	intensiv orange	b3	30	schwach orange
2.26	4-Amino-3-methyl-phenol; 5-Amino-2-ethyl-phenol	rosa- orange	b3	20	farblos

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbedauer	Entfärbung (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.27	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 2-Methyl-1-naphthol-acetat	intensiv rosa	b3	30	schwach rosa
2.28	1,4-Diaminobenzol; 1,3-Diaminobenzol	tiefblau	b3	30	beige
2.29	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol-sulfat; 1,3-Diaminobenzol	tiefblau	b3	20	schwach gelblich

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
2.30	4-Amino-3-methyl-phenol (0,06%); 1-Naphthol (0,04%); 5-Amino-2-methyl-phenol (0,03%)	rosarot	b2	20	farblos

Beispiele 3.1 bis 3.32:

Die Färbung erfolgt auf gebleichten Haaren in der in Beispiel 1 angegeben Weise (Konzentration der Farbstoffvorstufen: 0,05 M).

Die Entfärbung erfolgt mit folgenden Mitteln:

A: Entfärbegel (wie b6 in Beispiel 1)

B: Entfärbelösung:

Ascorbinsäure	10 g
Wasser, vollentsalzt	<u>90 g</u>
	100 g

C: Entfärbebalsam:

Cetylstearylalkohol	4,50 g
Cetylactat	0,50 g
Dimethicone	0,50 g
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,65 g
Ascorbinsäure	6,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

Der pH-Wert des Entfärbebalsams wird mit einer 2 %igen wässrigen NaOH-Lösung auf 2,5 eingestellt.

D: Entfärbeschaum:

Cetylstearylalkohol	1,30 g
PEG-35 Castor Oil	0,47 g
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,94 g
Ascorbinsäure	6,00 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g
Propan/Butan (5 bar)	6,00 g

Der pH-Wert des Entfärbeschaums wird mit einer 2%igen wässrigen NaOH-Lösung auf 2,5 eingestellt.

Die Haare werden bei 40°C 20 bis 60 Minuten lang mit dem Entfärzbemittel behandelt, anschließend gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Die Ergebnisse der Färbe- und Entfärbebehandlungen sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Färbe- und Entfärbe-Resultate

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbe- methode	Entfärbe- dauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.1	4-Amino-3-methylphenol; 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino- anisol-sulfat	hell- violett	B	60	schwach gelblich
3.2	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino- anisol-sulfat	dunkel- blau	B	60	schwach graublau

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.3	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1,3-Dihydroxybenzol	braun	C	45	hell- braun
3.4	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Aminophenol	intensiv grau- violett	C	45	schwach rötlichbraun
3.5	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1-Naphthol	dunkel- blau	C	60	grau

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.6	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino- pyridin	dunkel- blau	A	60	braun
3.7	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 5-((2-Hydroxyethylamino)-1,3- benzdioxol-hydrochlorid	grün- schwarz	C	45	grünlich
3.8	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol	braun	C	60	hell braun

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbé- gel	Entfärbé- dauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.9	4-Amino-3-methylphenol; 5-Amino-2-methylphenol	lachs- farben	D	20	farblos
3.10	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 1-Naphthol	intensiv fuchsia	B	45	rosa
3.11	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3,5-Hydroxy-4-methoxy-benzoessäure	rosa- orange	B	60	Schwach rosa

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.12	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzolsulfat; 5-Amino-2-methylphenol	intensiv violett	A	20	schwach gelblich
3.13	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 1,3-Dihydroxybenzol	fuchsia	A	30	schwach rosé
3.14	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol; 3-Aminophenol	rot	A	20	schwach beige

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbē- gel	Entfärbē- dauer	Farbton nach der Entfärbung
				(Minuten)	
3.15	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-Amino-6-methoxy-2-methylamino- pyridin	blau- schwarz	B	60	grau
3.16	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)amino- anisolsulfat	bordeaux- rot	B	60	schwach bordaux-rot

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.17	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol;	rot	B	60	schwach rosé
	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol				
3.18	4-Aminophenol; 5-Amino-2-methylphenol	lachs- farben	A	20	farblos
3.19	1,4-Diaminobenzol; 5-Amino-2-methylphenol	violett	A	45	schwach beige

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbedauer	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.20	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat; 5-Amino-2-methylphenol	blau	A	20	farblos
3.21	2,5-Diamino-4-methylphenol-dihydrochlorid; 5-Amino-2-methylphenol	tieflau	A	60	schwach grau
3.22	1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol; 5-Amino-2-methylphenol	beige	A	60	schwach orange

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.23	4-Amino-3-methylphenol; 2,4-Diamino-6-methylphenol	beige	A	60	schwach gelblich
3.24	1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat; 3-Amino-2-methylphenol	braun	A	60	hellbraun
3.25	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 3-(2-Hydroxethyl)amino-phenol	intensiv rot	B	60	schwach rosé

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungszeit gel	Entfärbedauer (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.26	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 5-(2-Hydroxyethyl)amino-2- methylphenol	intensiv orange	B	60	schwach orange
3.27	4-Amino-3-methylphenol/ 5-Amino-2-ethylphenol	rosa- orange	A	20	farblos

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungs- dauer	Entfärbungs- zeit (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.28	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol; 2-Methyl-1-naphtholacetat	intensiv rosa	B	60	schwach rosa
3.29	1,4-Diaminobenzol/ 1,3-Diaminobenzol	tiefblau	A	60	beige
3.30	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)- benzolsulfat/1,3-Diaminobenzol	tiefblau	A	20	schwach gelblich

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Nr.	Entwickler/Kuppler-Kombination	Farbton nach der Färbung	Entfärbungs- gel	Entfärb- zeit (Minuten)	Farbton nach der Entfärbung
3.31	4-Amino-3-methylphenol (0,06%); 1-Naphthol (0,04%); 5-Amino-2-m ethylphenol (0,03%)	rosarot	A	20	farblos

Beispiel 4: Tönungsmittel

HC Blue No. 12	0,60 g
HC Red No. 13	1,00 g
Cetylstearylalkohol	1,30 g
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,47 g
ethoxyliertes Rizinusöl (35 Mol Ethylenoxid)	0,47 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

Der pH-Wert des Tönungsmittels wird auf 5,5 bis 6,5 eingestellt.

10 g des vorstehenden Tönungsmittels werden auf die Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet. Es wird eine rotviolette Färbung erhalten.

Das gefärbte Haar wird mit dem vorstehend beschriebenen Entfärbemittel b1 60 Minuten lang bei 40 Grad Celsius behandelt, danach gründlich mit Wasser und einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Das so behandelte Haar erhält annähernd die Ausgangsfarbe zurück.

Beispiel 5:**a. Enzymatisch oxidierte Haarfarbe**

Stearylalkohol-polyglykolether (=Steareth 20)	1,40 g
Natriumsulfit	0,10 g
<i>di</i> -Natrium-Ethylendiaminetetraacetat	0,30 g
D-Glucose	1,00 g
Glycerin	1,00 g
Isopropanol	5,00 g
1,2-Propandiol	2,00 g
<u>1,4-Diamino-2-methylbenzolsulfat</u>	0,025 M
<u>5-Amino-2-methylphenol</u>	0,025 M
Glucose-Oxidase (EC 1.1.3.4)	400 units
Peroxidase (EC 1.11.1.7)	400 units
0.1 M Boratpuffer (pH 8,5)	ad 100,00 g

b. Entfärbegel (wie b6 in Beispiel 1)

Das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel wird auf gebleichtes Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 60 Minuten bei Raumtemperatur (25 Grad Celsius) werden die Haare gewaschen und getrocknet.

Die tiefviolettfarbten Haare werden anschließend 20 Minuten bei 40°C mit dem Entfärbegel behandelt. Die Haare werden sodann gründlich gewaschen und getrocknet. Das Haar erhält annähernd seine Ausgangsfarbe zurück.

Beispiel 6: Zweikomponenten-Entfärbeemulsion

<u>Komponente 1:</u>	Cetylstearylalkohol	4,50 g
	Cetylactat	0,50 g
	Dimethicone	0,50 g
	Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,65 g
	Wasser, vollentsalzt	ad 94,00 g
<u>Komponente 2:</u>	Ascorbinsäure (pulverförmig)	<u>6,00 g</u>
		100,00 g

Die Komponente 1 wird unmittelbar vor der Anwendung mit der Komponente 2 vermischt und der pH-Wert der so erhaltenen gebrauchsfertigen Entfärbezubereitung wird mit einer 2 %igen wässrigen NaOH-Lösung auf 2,5 eingestellt.

Beispiel 7: Entfärbegel

8,00 g	Ascorbinsäure
2,00 g	Hydroxyethylcellulose
0,50 g	Silica
0,16 g	di-Kaliumhydrogenphosphat

Die Mischung wird vor der Anwendung mit 89,34 g warmem Wasser versetzt und gut vermischt. Das so erhaltene Entfärbegel kann zur Entfärbung von Fasern oder Haaren, welche mit oxidativen Farben gefärbt sind, verwandt werden.

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Der Wert D gibt die Farbdifferenz an, die zwischen den unbehandelten und den gefärbten bzw. entfärbten Strähnchen besteht. Er wird folgendermaßen bestimmt:

$$D = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_0)^2}$$

wobei L_0 , a_0 und b_0 die Farbmesswerte von unbehandeltem Haar und L_i , a_i und b_i die Werte des behandelten Haares darstellen. Die Entfärberate in Prozent wurde folgendermaßen ermittelt:

$$\text{Entfärb.-\%} = [1 - (D \text{ nach Entfärbung}/D \text{ nach Färbung})] \times 100.$$

Alle in der vorliegenden Anmeldung genannten Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur reduzierenden Entfärbung von mit Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern, insbesondere Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Redukton und/oder ein Thiol und/oder ein Sulfit enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus mindestens einem Redukton und mindestens einem Thiol und mindestens einem Sulfit enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Redukton ausgewählt ist aus Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure oder deren Salzen und Estern, Hydroxypropandial, 2,3-Dihydroxy-2-cyclopenten-1-on und Mischungen dieser Verbindungen.
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure ausgewählt sind aus Alkalimetallascorbaten, Erdalkalimetallascorbaten, Alkalimetallisoascorbaten und Erdalkalimetallisoascorbaten.
5. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Ester der Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure 6-O-Palmitoyl-ascorbat verwendet wird.
6. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure in situ aus Alkalimetallascorbaten,

Erdalkalimetallascorbaten, Alkalimetallisoascorbaten und Erdalkalimetallisoascorbaten und einer Säure erzeugt wird.

7. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Thiol ausgewählt ist aus Cystein oder dessen Salzen, N-Acetylcystein, Cysteamin oder dessen Salzen, Mercaptoacetaldehyd, Penicillamin, Glutathion, Homocystein oder dessen Salzen und Calciumthiolglykolat.

8. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit ausgewählt ist aus Alkalisulfiten und Erdalkalisulfiten.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Redukton in einer Menge von 1 bis 50 Gewichtsprozent enthalten ist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Thiol in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent

11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit in einer Menge von 0,001 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösung, Emulsion, Schaum, Creme, Gel, Pulver, Granulat oder als Brausetablette vorliegt.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 1,8 bis 6 aufweist.

14. Verfahren zur reduzierenden Entfärbung von mit einer Kombination aus Oxidationsfarbstoffen und/oder direktziehenden Farbstoffen gefärbten Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C auf die Fasern einwirken läßt.
15. Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und Entfärbung von Fasern, insbesondere von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß er als Komponente (I) ein Mittel zur oxidativen oder nicht-oxidativen Färbung von Fasern, insbesondere Haaren, und als Komponente (II) ein Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 enthält.
16. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) eine Farbträgermasse auf der Basis von Farbstoffvorstufen, die bei Zugabe eines Oxidationsmittels einen Oxidationsfarbstoff bilden, enthält.
17. Mehrkomponenten-Kit nach 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
18. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (I) ein nicht-oxidatives Färbemittel auf der Basis von direktziehenden Farbstoffen ist.

19. Mittel nach Anspruch 12, daurch gekennzeichnet, daß es in Form einer Wasser/n-Propanol-Lösung vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61K7/13 A61K7/135

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 537 (C-1003), 6 November 1992 & JP 04 202120 A (SHISEIDO CO LTD), 22 July 1992, see abstract ---	1,2,8
A	FR 2 615 390 A (LEEMAN LOPES GINETTE) 25 November 1988 see the whole document ---	1,7
A	FR 2 657 781 A (OREAL) 9 August 1991 see examples ---	1,2,7, 14,15 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

12 February 1998

Date of mailing of the international search report

25/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04699

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 7516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-26451w XP002055543 & JP 49 081 548 A (YAJIMA T.) 6 August 1974 see abstract</p> <p>---</p>	1,7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 152 (C-067), 14 December 1979 & JP 54 129134 A (SHISEIDO CO LTD), 6 October 1979, see abstract</p> <p>---</p>	1,2,8
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30 April 1996 & JP 07 330560 A (SHISEIDO CO LTD), 19 December 1995, see abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Week 9433 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-264620 XP002055544 & CA 2 111 759 A (EASTMAN KODAK CO.) 19 June 1994 see abstract</p> <p>---</p>	1,7
A	<p>EP 0 401 454 A (MONO-COSMETIC S. A.) 12 December 1990 cited in the application see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 36 42 097 A (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16 June 1988 cited in the application see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 14 44 216 A (CLAIROL INC.) 21 November 1968 see the whole document</p> <p>---</p>	1
A	<p>DE 930 581 C (WERNER BUSER ET AL.) 21 July 1955 see the whole document</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 97/04699

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2615390 A	25-11-88	NONE		
FR 2657781 A	09-08-91	NONE		
EP 401454 A	12-12-90	CH 677188 A FI 94590 B		30-04-91 30-06-95
DE 3642097 A	16-06-88	JP 63162616 A		06-07-88
DE 1444216 A	21-11-68	CH 479301 A FR 1408167 A GB 995948 A SE 317157 B US 3488138 A		15-10-69 15-12-65 10-11-69 06-01-70
DE 930581 C		BE 499903 A CH 309459 A		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04699

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/13 A61K7/135

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 537 (C-1003), 6.November 1992 & JP 04 202120 A (SHISEIDO CO LTD), 22.Juli 1992, siehe Zusammenfassung ---	1,2,8
A	FR 2 615 390 A (LEEMAN LOPES GINETTE) 25.November 1988 siehe das ganze Dokument ---	1,7
A	FR 2 657 781 A (OREAL) 9.August 1991 siehe Beispiele ---	1,2,7, 14,15
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einander besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

1

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12.Februar 1998

25/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04699	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 7516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 75-26451w XP002055543 & JP 49 081 548 A (YAJIMA T.) 6.August 1974 siehe Zusammenfassung ----	1,7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 003, no. 152 (C-067), 14.Dezember 1979 & JP 54 129134 A (SHISEIDO CO LTD), 6.Oktober 1979, siehe Zusammenfassung ----	1,2,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30.April 1996 & JP 07 330560 A (SHISEIDO CO LTD), 19.Dezember 1995, siehe Zusammenfassung ----	1
A	DATABASE WPI Week 9433 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-264620 XP002055544 & CA 2 111 759 A (EASTMAN KODAK CO.) 19.Juni 1994 siehe Zusammenfassung ----	1,7
A	EP 0 401 454 A (MONO-COSMETIC S. A.) 12.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1
A	DE 36 42 097 A (HENKEL KOMMANDIT GESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16.Juni 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1
A	DE 14 44 216 A (CLAIROL INC.) 21.November 1968 siehe das ganze Dokument ----	1
A	DE 930 581 C (WERNER BUSER ET AL.) 21.Juli 1955 siehe das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04699

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
FR 2615390 A	25-11-88	KEINE			
FR 2657781 A	09-08-91	KEINE			
EP 401454 A	12-12-90	CH	677188 A	30-04-91	
		FI	94590 B	30-06-95	
DE 3642097 A	16-06-88	JP	63162616 A	06-07-88	
DE 1444216 A	21-11-68	CH	479301 A	15-10-69	
		FR	1408167 A	15-12-65	
		GB	995948 A		
		SE	317157 B	10-11-69	
		US	3488138 A	06-01-70	
DE 930581 C		BE	499903 A		
		CH	309459 A		